

**ПРОЦЕССЫ ЗОЛЕ- И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ
НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

Демидова С.А., Куаха К.

Научный руководитель: Петровская Т.С., доцент, д.т.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: demidovasonya@yandex.ru

SOL-GEL PROCESSES IN COLLOIDAL SOLUTIONS BASED ON TETRAETHOXYSILAN

Demidova S.A.

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Petrovskaya T.S.

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: demidovasonya@yandex.ru

Золь-гель метод находит широкое применение для получения полифункциональных материалов, как эффективный метод, позволяющий расширить разнообразие составов и возможности управления свойствами. Одним из существенных достоинств золь-гель метода является то, что реологические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения покрытий и пленок, которые, в свою очередь, способны придавать биосовместимость поверхности материалов.

Целью данной работы является изучение физико-химических процессов в растворах, предназначенных для получения тонких пленок золь-гель методом в оксидной системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Как известно, в основе золь-гель метода могут лежать различные реакции, в том числе гидролиза и поликонденсации, обуславливающие переход истинных растворов в коллоидные золи, а затем гели, в которых размер частиц дисперсной фазы, как правило, не превышает 100 нм. Изменение внешних условий, увеличение концентрации объемной фазы и применение специальных методов обработки позволяют получать из раствора монолитный гель и затем пористый или плотный материал, а также пленки, волокна, порошки. Важную роль в формировании структуры и свойств конечного продукта играет способ и режим удаления растворителя из геля (сушка).

В данной работе пленкообразующие растворы (ПОР) готовили из следующих прекурсоров класса «ХЧ»: тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ для введения SiO_2 ; фосфорная кислота H_3PO_4 - как прекурсор P_2O_5 и хлорид кальция CaCl_2 как прекурсор CaO . В качестве растворителя использовали водный раствор этилового спирта с концентрацией 96% (здесь и далее мас.%). Из ПОР методом вытягивания получали пленки, которые высушивали при температуре 60 °С (1 ч).

Исследование физико-химических процессов, протекающих в растворах после их приготовления, проводили путем измерения вязкости в течение созревания коллоидного раствора. Использовали капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм. Изучение физико-химических превращений при нагревании порошков ксерогеля, изменения их фазового состава, приводящие к формированию оксидных систем, проводили с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического метода анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETSCH. Исследования структуры порошков проводили на оптическом микроскопе ПОЛАМ – Р312, микроструктуры и элементного состава на

сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки JCM – 6000 JEOL.

Физико-химические процессы растворения, гидролитической поликонденсации, обуславливающие переход истинного раствора в состояние «золь» и «гель», а также коагуляции сопровождаются возрастанием вязкости, что позволяет формировать из ПОР пленки [1,2].

На рис. 1 приведена зависимость вязкости от времени для раствора с концентрацией 0,4 М и содержанием компонентов в пересчёте на оксиды: CaO 25 %, P₂O₅ 20 %, SiO₂ 55 %.

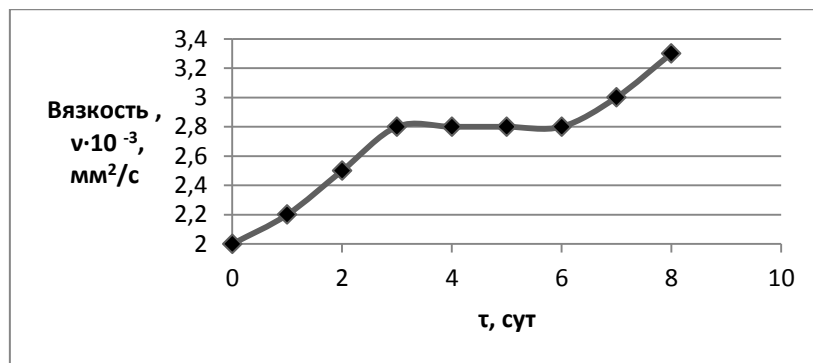


Рис.1 Зависимость кинематической вязкости ν ПОР от времени τ

Из рисунка видно, что вязкость свежеприготовленного ПОР в водноспиртовой смеси с течением времени возрастает. К 3-м суткам рост вязкости замедляется, а с 6-х вновь возобновляется. Изменение вязкости за 10 суток с момента приготовления раствора происходит от 2 до 3,3 $\text{мм}^2/\text{с}$. Это показывает, что процессы коллоидизации в ПОР начинаются с момента приготовления раствора, затем замедляются, и вязкость меняется медленно. Реакции гидролиза и поликонденсации продолжаются, но протекают с малой скоростью в связи с пространственными затруднениями. Далее вязкость возрастает, это связано с изменениями в дисперсной системе, и в частности, ростом размера частиц внутри раствора [3].

Исследование пленок, вытянутых из растворов (ПОР) в разные периоды созревания, на оптическом и сканирующем электронном микроскопе показывает, что форма, степень аморфности-кристалличности дисперсной фазы ПОР в разные периоды созревания отличается. Ксерогель, полученный сушкой раствора при 50°C, представлен единичными аморфными и кристаллическими частицами и агрегатами размером от 1 мкм до 10 мкм.

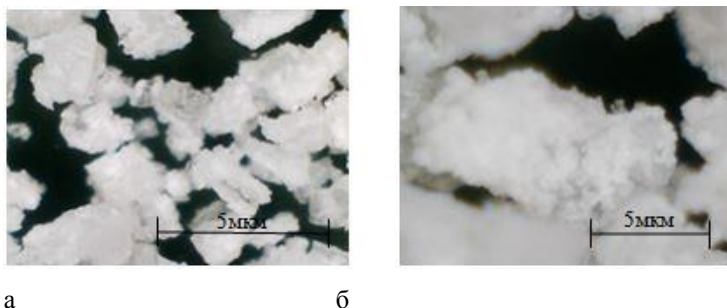


Рис. 2 Изображение частиц ксерогеля. Оптическая микроскопия. Увеличение: а - 120, б - 400.

Частицы в растворе на 2-й день после приготовления аморфны, имеют рыхлую структуру, поры, объединяются в агрегаты различной формы (Рис.3 а, б). Частицы на 7-й день приготовления раствора

(Рис.3 в) существуют в виде крупных агрегатов, окристаллизованных с поверхности. Частицы размером до 3 мкм имеют форму близкую к сферической. Более крупные представляют собой агломераты из сферических частиц удлиненной или разветвленной формы; средние имеют размеры от 5х10 до 15х30 мкм, крупные - по длине 50-75, по ширине 20-30 мкм.

Частицы в ПОР со сроком хранения 7 суток более крупные; размеры от около 1 до 2,5, 5-6, 8-10 мкм, в небольшом количестве размером около 50 или 100 мкм. Структура частиц плотная.

Частицы в ПОР со сроком хранения 7 суток более крупные; размеры от около 1 до 2,5, 5-6, 8-10 мкм, в небольшом количестве размером около 50 или 100 мкм. Структура частиц плотная.

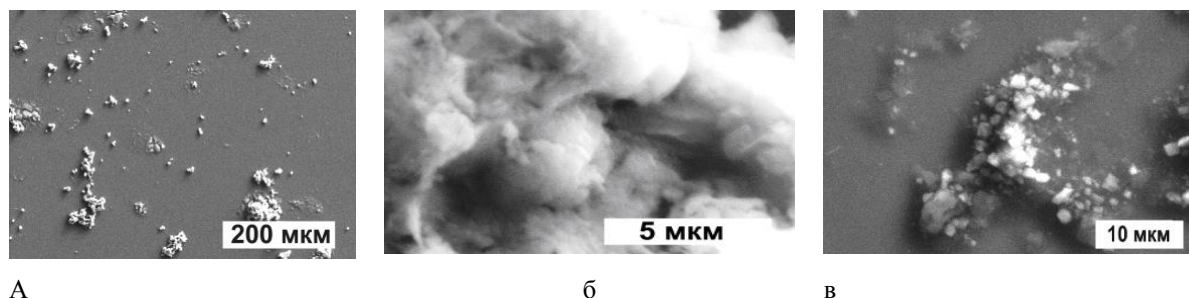


Рис.3. СЭМ. Изображение поверхности пленок, полученных из ПОР со сроком хранения 2 суток (а, б) и 7 суток (в).

Преобразования в процессе термообработки сухих продуктов ПОР важно знать для определения режимов формирования пленок или режимов спекания объемных материалов.

Выводы. В спиртовых растворах на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция в результате процессов гидролиза, поликонденсации и коагуляции образуются полидисперсные коллоидные растворы. Вязкость растворов в течение 7 суток старения изменяется от 2 до 3,3 мм²/с, при этом растворы переходят из состояния «золь», а затем в состояние «гель».

Размеры частиц в различных состояниях изменяются в широких пределах и зависят от времени созревания раствора. Частицы дисперсной фазы ПОР со сроком созревания 2 суток отличаются рыхлой аморфной структурой, а со сроком созревания 7 суток - более плотной структурой, при этом имеет место структурирование и образование кристаллитов в крупных агломератах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 134 с.
2. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В., Верещагин В.И. Структура и свойства нано продуктов в системе P₂O₅-SiO₂ // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 29 – 33.
3. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В. Физико-химические процессы формирования кальцийфосфатных покрытий золь-гель методом // Известия вузов Томского государственного университета. Серия Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12/3. – С.53–58.

Авторы статьи Демидова С.А. и Куаха К. выражают искреннюю благодарность научному руководителю - профессору, доктору технических наук Петровской Т.С. за оказанное содействие, помощь и сотрудничество в научно-исследовательской работе студентов.